

SN 10/542,753

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-043915

(43)Date of publication of application : 25.02.1988

(51)Int.Cl.

C08F297/08
C08F 4/64

(21)Application number : 61-188096

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1986

(72)Inventor : NEGAMI YASUHIKO
SAKURAI HIDEO
NIWA TAKASHI

(54) PRODUCTION OF PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To markedly improve the moldability of a propylene/ethylene block copolymer, by adding a ketone compound to the reaction system on completion of the first stage when the block copolymer is produced in two stages by using a supported catalyst.

CONSTITUTION: A Ziegler catalyst formed of a solid titanium catalyst component (A) having magnesium, titanium, a halogen and an electron donor as essential components and an organoaluminum compound (B) is used. In the first stage, a propylene homopolymer or copolymer is produced, and in the second stage, propylene and ethylene are polymerized in a polymerization ratio (by mole) of 0/100W80/20 in the presence of said homopolymer or copolymer. The second-stage polymerization is performed in the presence of 10W1,000mol, per mol of the titanium of component (A), of a ketone compound. As the ketone compound, a linear ketone, particularly, acetone is desirable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-43915

⑬ Int. Cl.⁴C 08 F 297/08
4/64

識別記号

MRH
MFH

庁内整理番号

6681-4J
8319-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 プロピレンブロック共重合体の製造法

⑯ 特 願 昭61-188096

⑰ 出 願 昭61(1986)8月11日

⑱ 発 明 者 根 上 泰 彦 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
 ⑱ 発 明 者 桜 井 秀 雄 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
 ⑱ 発 明 者 丹 羽 隆 司 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
 ⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

プロピレンブロック共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分と(B) 有機アルミニウム化合物とから形成されるチーグラ型触媒の存在下に、前段階においてプロピレンの結晶性単独重合体もしくは共重合体を製造し、後の段階において該単独重合体もしくは共重合体の共存下にプロピレンとエチレンとを重合比(モル比) 0/100ないし80/20の割合で重合させることからなるプロピレンブロック共重合体の製造法において、前段階を前記(A) 成分中のチタン1モル当り10~1000モルのケトン化合物の存在下に行なうことを特徴とする、プロピレンブロック共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の背景)

技術分野

本発明は、高剛性かつ高衝撃強度で成形性に優れたプロピレンブロック共重合体の製造方法に関するものである。

先行技術

従来、種々のタイプの立体特異性触媒の存在下に、前段でプロピレンの結晶性単独重合体または共重合体(以下、両者を総称して単にポリプロピレンとすることがある)を製造し、後段で該ポリプロピレンの共存下にプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合させることによってプロピレンのゴム状共重合体を製造すること及び/又は他の α -オレフィンの結晶性単独重合体又は共重合体、とりわけエチレンもしくはエチレンを主とする結晶性単独重合体又は共重合体を製造することが知られている。そして、このような多段階重合法によって、ポリプロピレンの有する優れた剛性を保持しつつ低温度における耐衝撃性の改良された組成

物が得られることが知られている。

この組成物は、通常、各段階で製造される単独重合体もしくは共重合体の均密な混合物となるが、一般にはブロック共重合体と称せられている。このようなブロック共重合体は、たとえばコンテナ、自動車部品、易低湿ヒートシール性フィルム、高耐衝撃性フィルムなどに多く使用されている。

このようなブロック共重合体を製造する際の触媒としては、従来三塩化チタン型の触媒が用いられているが、これは触媒活性が低い為に触媒除去工程すなわち脱触工程が必要である。

脱触工程が不要となるまでに活性を大きく向上させる方法として、担体型触媒を用いる方法が近年数多く提案されている（特開昭52-98045号、特開昭53-88049号、特開昭58-83016号各公報等）。

しかしながら、担体型触媒は従来の三塩化チタン型触媒に比較して後段の共重合部分の分子量が小さい為、ブロック共重合体の分子量分布が狭くなり、加工時の成形性（スパイラルフロー）が悪

化するという問題があった。

本発明者らは、既に特開昭60-59139号の発明のように前段重合開始時に特殊な電子供与体を添加することにより、加工時の成形性を大幅に改良できることを見出しているが、尚一層の改良をすべく鋭意検討を行なってきた。

（発明の概要）

要 旨

本発明は上記の問題点に解決を与えることを目的とし、担体型触媒を使用してブロック共重合を行なうに際し、特定の添加剤を前段重合終了時に添加することによって、ブロック共重合体の成形性を著しく改良するものである。

すなわち、本発明によるプロピレンブロック共重合体の製造法は、（A）マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分と（B）有機アルミニウム化合物とから形成されるチーグラ型触媒の存在下に、前段階においてプロピレンの結晶性単独重合体もしくは共重合体を製造し、後の段階において該単

独重合体もしくは共重合体の共存下にプロピレンとエチレンとを重合比（モル比）0/100ないし80/20の割合で重合させることからなるプロピレンブロック共重合体の製造法において、前段重合を前記（A）成分中のチタン1モル当り10～1000モルのケトン化合物の存在下に行なうこと、を特徴とするものである。

効 果

本発明の方法でプロピレンブロック共重合体を製造することにより、担体型高活性触媒を用いて、高剛性、高衝撃強度でかつ成形性に優れたプロピレンブロック共重合体を得ることができた。

（発明の具体的説明）

触媒成分

本発明で使用する触媒は、成分（A）と成分（B）とから形成されるものであって、チーグラ型触媒の範疇に入るものである。

ここで、「成分（A）と成分（B）とから形成される」ということは、本発明の効果を不当に損なわない第三成分あるいはより好ましくは本発明

に有利に作用する第三成分を含む場合を排除しないという趣旨であることを理解されたい。そのような第三成分の代表的なものは、所謂外部ドナーとしての電子供与性化合物（成分（C））であって、成分（A）、（B）および（C）から形成される触媒は本発明の好ましい実施態様をなすものである。

そして、本発明触媒は、ブロック共重合の後段において、所謂外部ドナーとして特定の電子供与体化合物、すなわちケトン化合物、をさらに含むものということができる。

成分（A）

本発明に用いられる固体状チタン触媒成分（A）は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有するものである。ここで、「必須成分とする」ということは、固体状チタン触媒成分Aがこれらの特定の三成分のみからなる場合の外に、これら三成分の組合せの効果を少なくとも維持しあるいはこれを不当に損なわない限り、追加の成分を含んでよいことを意味す

る。そのような追加の成分は、たとえば、ハロゲン化ケイ素化合物である。

マグネシウムはハロゲン化マグネシウムによって、チタンはハロゲン化チタンによって、ハロゲンはこれらの化合物によって、成分(A)に導入することがふつうである。

(1) ハロゲン化マグネシウム

ハロゲン化マグネシウムは、シハロゲン化マグネシウムが好ましく、塩化マグネシウム、臭化マグネシウムおよびヨウ化マグネシウムを用いることができる。さらに好ましくはこれは塩化マグネシウムであり、さらに実質的に無水であることが望ましい。

また、ハロゲン化マグネシウムは、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、アルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、有機マグネシウム化合物を電子供与体、ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール、

Al化合物、ハロゲン化チタン化合物、チタンテトラアルコキシド等で処理して得られるハロゲン化マグネシウムであってもよい。

(2) ハロゲン化チタン

ハロゲン化チタンとしては、三価および四価のチタンのハロゲン化合物が代表的である。好ましいチタンのハロゲン化合物は、一般式 $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$ (R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素残基、 X はハロゲン)で示されるような化合物うち $n=0, 1$ または2の四価のハロゲン化チタン化合物である。具体的には、

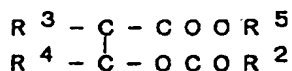
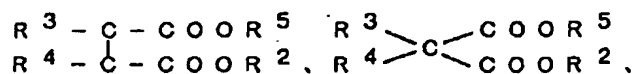
$TiCl_4$ 、 $Ti(Obu)Cl_3$ 、 $Ti(Obu)_2Cl_2$ などを例示することができるが、特に好ましいのは $TiCl_4$ および $Ti(Obu)Cl_3$ などのテトラハロゲン化チタンやモノアルコキシトリハロゲン化チタン化合物である。

(3) 電子供与体化合物

本発明の固体触媒成分(A)の必須成分である電子供与体化合物は、特定の化合物(a)~(c)

の少なくとも一種である。これらの中でも特に化合物(c)が好ましいものである。

(a) 電子供与体化合物の一つは、多価カルボン酸、多価アルコール及びヒドロキシ基置換カルボン酸からなる群より選ばれる多官能性化合物のエステル(a)である。これら多官能性化合物のエステルとして好適なものは、たとえば、下式で示されるものである。



ここで、 R^5 は置換又は非置換の炭化水素基であり、 R^2 、 R^3 および R^4 は水素又は置換若しくは非置換の炭化水素基であり、 R^6 および R^7 は水素又は置換若しくは非置換の炭化水素基であっ

て、好ましくはその少なくとも一方が置換又は非置換の炭化水素基であるもの、である。 R^3 と R^4 は、互いに連結されていてもよい。ここで置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含むもの、例えば $C-O-C$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 OH 、 SO_3H 、 $-C-N-C-$ 、 NH_2 などの基を有するものがある。

この中でとくに好ましいのは、 R^5 、 R^2 の少なくとも一つが炭素数が2以上のアルキル基であるジカルボン酸のジエステルである。

多価カルボン酸エステルとして好ましいものの具体例としては、(イ)コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジブチル、マロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、

マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、β-メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、シトラコン酸ジオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、(ロ) 1, 2-シクロヘキサニカルボン酸ジエチル、1, 2-シクロヘキサニカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂肪族ポリカルボン酸エステル、(ハ) フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸モノノルマルブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸エチルノルマルブチル、フタル酸ジ*n*-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ*n*-ヘプチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジ*n*-オクチル、フタル酸ジネ

ン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ*n*-ブチル、セバシン酸ジ*n*-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステル類をあげることができる。

これらの多官能性エステルの中で好ましいのは、前述した一般式の資格を有するものであり、さらに好ましくはフタル酸、マレイン酸、置換マロン酸などと炭素数2以上のアルコールとのエステルであり、とくに好ましいのは、フタル酸と炭素数2以上のアルコールとのジエステルである。

(b) 固体触媒成分(A)の必須成分である電子供与体成分のさらに他の群は、 R^8COOR^9 (R^8 、 R^9 は炭素数1~15程度のヒドロカルビル基であって、少なくともいずれかが分岐鎖状(脂環状を含む)又は環含有鎖状の基である)で示されるモノカルボン酸エステルである。 R^8 および(または) R^9 としては、たとえば、 $(CH_3)_2CH-$ 、 $C_2H_5CH(CH_3)-$ 、

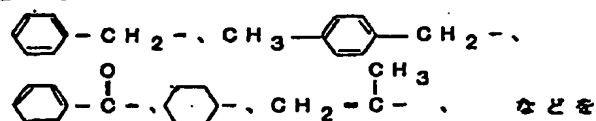
オベンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、(ニ) 3, 4-フランジカルボン酸などの四炭素ポリカルボン酸エステルなどをあげることができる。

また、多価ヒドロキシ化合物エステルとして好ましいものの具体例としては、1, 2-ジアセトキシベンゼン、1-メチル-2, 3-ジアセトキシベンゼン、2, 3-ジアセトキシナフタリン、エチレングリコールジビバレート、ブタンジオールビバレートなどを挙げることができる。

ヒドロキシ置換カルボン酸のエステルの例としては、ベンゾイルエチルサリチレート、アセチルイソブチルサリチレート、アセチルメチルサリチレートなどを例示することができる。

チタン触媒成分中に担持させることのできる多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジビ

$(CH_3)_2CHCH_2-$ 、 $(CH_3)_3C-$ 、 $C_2H_5CH(CH_3)CH_2-$ 、



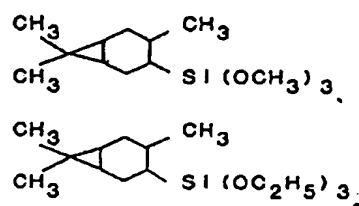
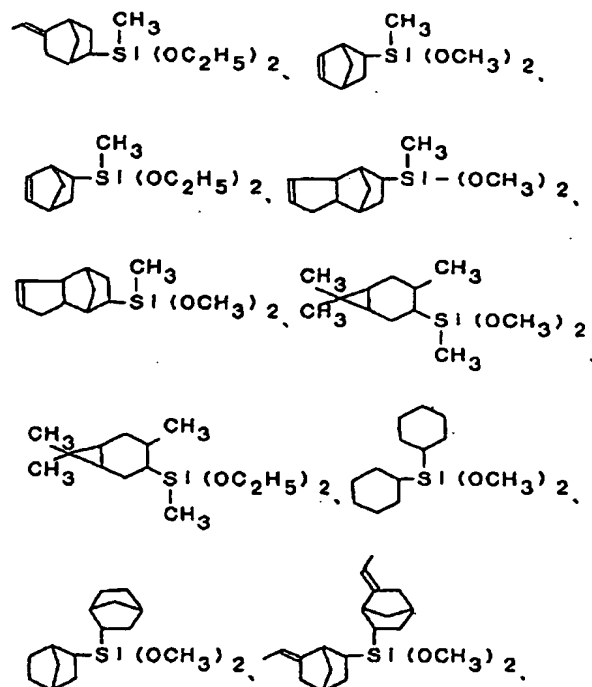
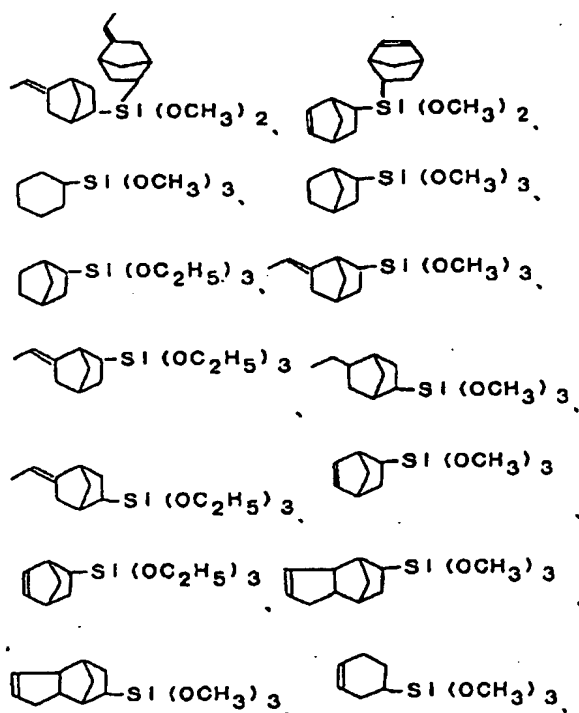
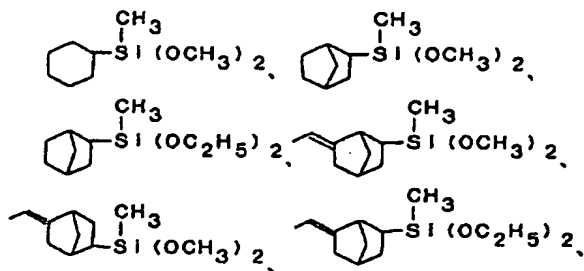
例示することができる。 R^8 および R^9 のいずれか一方が上記のような分岐基であれば、他方は上記の基であっても、あるいは他の基、例えば直鎖状、環状の基であってもよい。

このようなモノカルボン酸エステルとしては、α-メチル酪酸、β-メチル酪酸、メタクリル酸、ベンゾイル酢酸等の各種モノエステル、イソプロパノール、イソブチルアルコール、第三ブチルアルコールなどのアルコールの各種モノカルボン酸エステルを例示することができる。

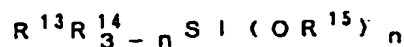
(c) 有機ケイ素化合物

電子供与体化合物としては、一般式 $R^{10}R^{11}Si(OR^{12})_2$ または

$R^{10}Si(OR^{12})_3$ で表わされる有機ケイ素化合物を選択することができる。式中 R^{10} は環状脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数 3 ~ 20、さらに好ましくは 5 ~ 12、の複環状炭化水素基である。 R^{11} は、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12、の環状あるいは鎖状の脂肪族炭化水素基である。 R^{12} は環状あるいは鎖状の脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数 4 以下の鎖状脂肪族炭化水素基である。以下に具体例を構造式で示す。



さらに、下式で表わされる有機ケイ素化合物を選択することもできる。



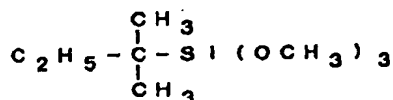
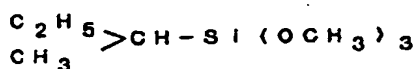
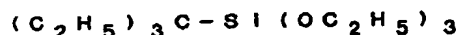
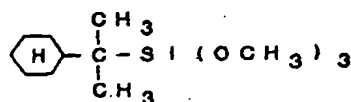
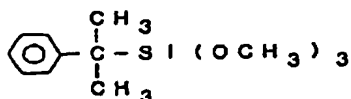
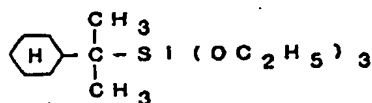
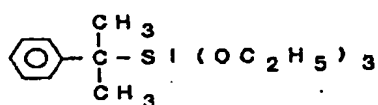
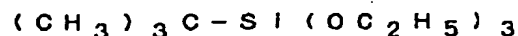
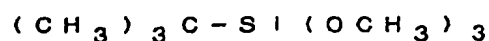
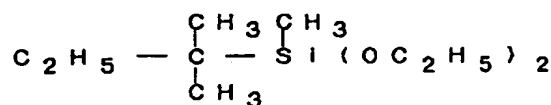
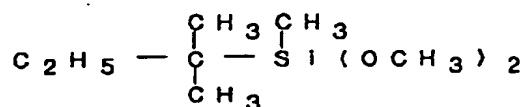
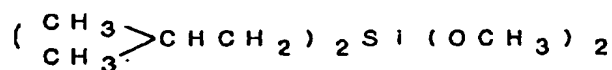
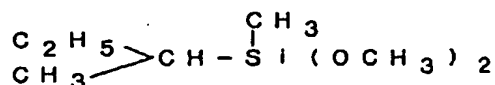
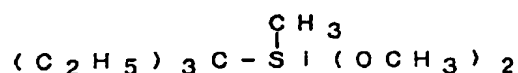
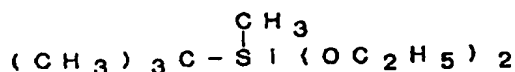
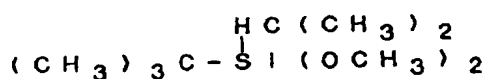
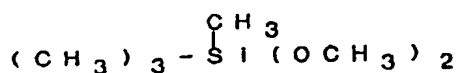
(ここで、 R^{13} は分枝鎖状炭化水素残基、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ分枝または直鎖状炭化水素残基、 n は $2 \leq n \leq 3$ の数である) である。

R^{13} は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分枝しているものが好ましい。その場合の分枝基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基 (たとえば、フェニル基またはメチル置換フェニル基) であることが好ましい。さらに好ましい R^{13} は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α -位の炭素原子、が 2 級または 3 級の炭素原

子であるものである。

とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子から3個のアルキル基が出た構造を持つものが好ましい。R¹³の炭素数は、通常3~20、好ましくは4~10、である。R¹⁴は炭素数1~20、好ましくは1~10、の分岐あるいは直鎖状の脂肪族炭化水素基であることがふつうである。R¹⁵は脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数1~4の鎖状脂肪族炭化水素基、であることがふつうである。

以下に具体例を構造式で示す。



これらの電子供与体成分を固体触媒成分Aに含有させるに限しては、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、固体触媒成分調製の過程でこれらに変化させる化合物を用いて調製の段階でこれら化合物に交換させてもよい。

(4) 固体触媒成分Aの調製

固体触媒成分(A)の調製にあたり、ハロゲン化マグネシウムは予め予備処理されたものが望ましい。この予備処理は従来公知の各種方法により行うことができ、具体的には下記の方法が例示できる。

(イ) シハロゲン化マグネシウムを、あるいはジハロゲン化マグネシウムとチタン、ケイ素またはアルミニウムのハロゲン化合物またはハロゲン化炭化水素化合物などを、粉砕する。粉砕は、ボールミルあるいは撹動ミルを用いて行うことができる。

(ロ) シハロゲン化マグネシウムを、溶媒として炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素を用い、溶解促進剤にアルコール、リン酸エステルあるいは

はチタンアルコキシドを用いて溶解させる。次いで、溶解したジハロゲン化マグネシウムを、この溶液に貧溶媒、無機ハロゲン化物、エステル等の電子供与体あるいはメチルヒドロジエンポリシロキサンなどのポリマーケイ素化合物などを添加して、析出させる。

(ハ) マグネシウムのモノもしくはジアルコレートまたはマグネシウムカルボキシレートとハロゲン化剤とを接触反応させる。

(ニ) 塩化マグネシウムと塩素または $AlCl_3$ とを接触反応させる。

(ホ) $MgX_2 \cdot nH_2O$ (X はハロゲン) とハロゲン化剤または $TiCl_4$ とを接触反応させる。

(ヘ) $MgX_2 \cdot nROH$ (X はハロゲン、 R はアルキル基) とハロゲン化剤または $TiCl_4$ とを接触反応させる。

(ト) グリニャール試薬、 MgR_2 化合物 (R はアルキル基)、あるいは MgR_2 化合物とトリアルキルアルミニウム化合物との錯体を、ハロゲ

ン化剤、例えば AlX_3 、 AlR_mX_{3-m} (X はハロゲン、 R はアルキル基である)、 $SiCl_4$ または $HSiCl_3$ と接触反応させる。
(チ) グリニャール試薬とシラノールとをあるいはポリシロキサン、 H_2O またはシラノールとを接触反応させ、その後ハロゲン化剤または $TiCl_4$ と接触反応させる。

ハロゲン化マグネシウムのこのような予備処理の詳細については、特公開46-611号、同46-34092号、同51-3514号、同56-67311号、同53-40632号、同56-50888号、同57-48565号、同52-36786号、同58-449号、特開昭53-45688号、同50-126590号、同54-31092号、同55-135102号、同55-135103号、同56-811号、同56-11908号、同57-180612号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号各公報を参照することができる。

予備処理された塩化マグネシウムとハロゲン化

チタンと電子供与体化合物との接触は、ハロゲン化チタンと電子供与体化合物との錯体を形成させてからこの錯体と塩化マグネシウムとを接触させることによって、また塩化マグネシウムとハロゲン化チタンとを接触させてから、電子供与体化合物と接触させることによって、塩化マグネシウムと電子供与体化合物を接触させてからハロゲン化チタンと接触させることによってよい。

接触の方法としては、ボールミル、振動ミルなどの粉碎接触でもよし、あるいはハロゲン化チタンの液相中に塩化マグネシウムまたは塩化マグネシウムの電子供与体錯体を添加してもよい。

三成分ないし四成分接触後、あるいは各成分接触の中間段階で、不活性溶媒による洗浄を行ってもよい。

このようにして生成した固体触媒成分Aのハロゲン化チタン含有量は1~20重量%、ハロゲン化マグネシウムの含有量は50~98重量%、電子供与体化合物とハロゲン化チタンのモル比は0.05~2.0程度である。

成分(B)

本発明に成分(B)として用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 AlR_nX_{3-n} (ここで、 R は炭素数1~12の炭化水素残基、 X はハロゲンまたはアルコキシ基、 n は $0 < n \leq 3$ を示す) で表わされるものが好適である。

このような有機アルミニウム化合物は、具体的には、たとえば、トリエチルアルミニウム、トリ- n -プロピルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- n -ヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノエトキシライドなどである。勿論、これらの有機アルミニウム化合物を2種以上併用することもできる。

α -オレフィンの重合において用いられる有機アルミニウム化合物(B)と固体触媒成分(A)

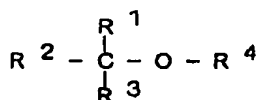
の使用比率は広範囲に変えることができるが、一般に、固体触媒成分中に含まれるチタン原子当り1~1000、好ましくは10~500(モル比)、の割合で有機アルミニウム化合物を使用することができる。

成分(C)

本発明のブロック共重合体においては、必要に応じて各種の電子供与体を用いることができる。電子供与体としては、エーテル、アミン、有機ケイ素化合物などが好ましく用いられる。以下にその具体例を示す。

(イ) エーテル化合物

本発明に用いられるエーテルの一例は、一般式



で表わされるエーテルである。式中、 $R^1 \sim R^3$ は飽和または不飽和の炭化水素残基であって、一般には炭素数1~10の、好ましくは炭素数約1~4の、アルキル基またはアルケニル基(ハロゲ

ンまたはフェニル基で置換された置換誘導体を含む)、あるいは炭素数6~12の、好ましくは炭素数6~10の、フェニル基(ハロゲン、アルキル基(特に低級アルキル基)またはフェニル基による置換誘導体を含む)である。但し、 $R^1 \sim R^3$ のうち、1~2個は、フェニル基(ハロゲンまたはアルキル基(特に低級アルキル基)による置換誘導体を含む)である。 R^4 は炭化水素残基である。このようなエーテル化合物の具体例を挙げれば、 α -クミルメチルエーテル、 α -クミルエチルエーテル、1,1-ジフェニルエチルメチルエーテル、1,1-ジフェニルエチルエチルエーテル、 α -クミル第三ブチルエーテル、ジ α -クミルエーテル、1,1-ジトリルエチルメチルエーテル、1,1-ジトリルエチルエチルエーテル、ビス(1,1-ジトリルエチル)エーテル、1-トリル-1-メチルエチルメチルエーテルなどがある。

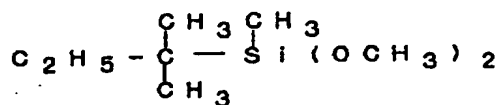
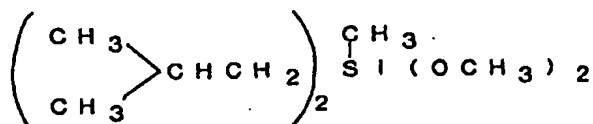
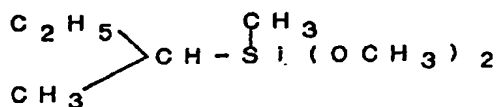
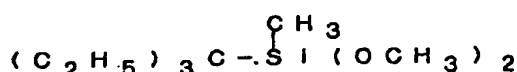
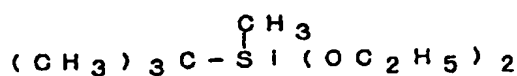
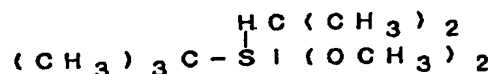
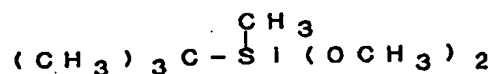
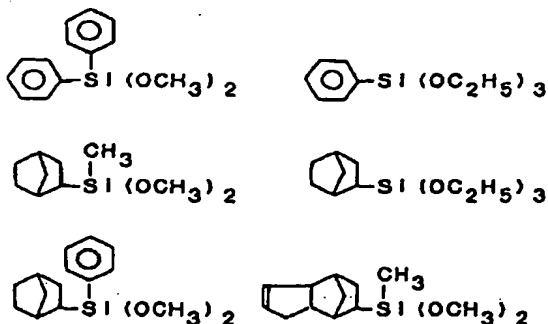
(ロ) アミン化合物

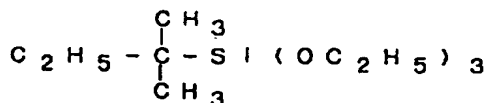
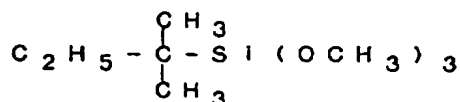
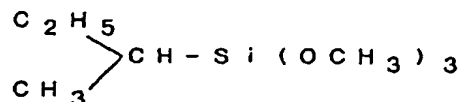
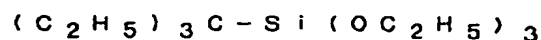
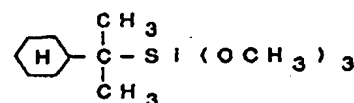
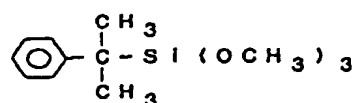
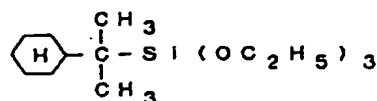
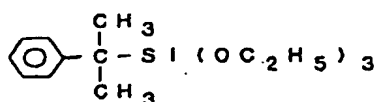
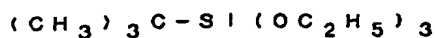
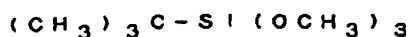
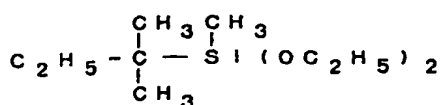
本発明で用いられるアミン化合物は、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,2,6,

6-テトラエチルピペリジンなどの立体障害アミンである。

(ハ) 有機ケイ素化合物

本発明で用いられる有機ケイ素化合物の具体例は、前述の固体状チタン触媒成分に含有される電子供与体化合物として使用される有機ケイ素化合物(c)の例示中に見出されるが、これらの中でもジアルコキシあるいはトリアルコキシシランが好ましく用いられる。具体例を構造式で示すと以下のようなになる。





(C) 電子供与体と(B)有機アルミニウム化合物とのモル比は、通常0.01~1.0、好ましくは0.02~0.5、である。

ブロック共重合

前記触媒の存在下に行なう本発明の重合工程は、プロピレンの結晶性単独重合体あるいは共重合体を製造する前段重合、およびケトン化合物の存在下にプロピレンとエチレンとを重合比(モル比)

0/100ないし80/20の割合で重合させる後段重合、の2段階から成る。

ここで、後段重合を「ケトン化合物の存在下に行なう」ということは、後段重合の実質的な部分がケトン化合物の存在下に行なわれるということの意味するのであって、ケトン化合物の添加操作そのものは前段重合の後半以降、特にその実質的終了後であって後段重合の前半まで、特に実質的終了前、に行なうことを意味する。

前段重合

前段重合はプロピレン単独かプロピレン/エチレン混合物を前記触媒(A)、(B)および必要により(C)を加えた重合系に供給して、プロピレン単独重合体、またはエチレン含量7重量%以下、好ましくは1.0%以下、のプロピレン/エチレン共重合体を一段もしくは多段に、全重合量の50~95重量%、好ましくは60~90重量%、に相当する量となるように形成させる工程である。

前段重合でプロピレン/エチレン共重合体中の

エチレン含量がこれ以上増加すると、最終共重合体の高密度が低下し、低結晶性重合体の副生成が大幅に増加する。また、重合割合が上記範囲未満であっても、やはりプロピレン/エチレンの共重合体中のエチレン含量が多い場合と同様な現象が起こる。一方、重合割合が上記範囲を越すと、低結晶性重合体の副生成が減少する方向になるけれども、ブロック共重合の目的である耐衝撃強度が低下するので、好ましくない。

前段重合での重合温度は30~90℃、好ましくは50~80℃、程度である。重合圧力は、1~30kg/cm²程度である。

前段重合で、最終重合体が流動性の適当なものとなるように分子重調節剤を使用することが好ましく、分子重調節剤としては、水素を用いることが好ましい。

ケトン化合物の添加

後段重合に際し添加するケトン化合物としては、合計炭素数3~20程度、好ましくは3~10程度、の鎖状および環状のモノあるいはジケトンが

挙げられる。

そのようなケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、ジブチルケトン、ジフェニルケトン、ジベンジルケトン、2,5-ヘキサジオン、シクロヘキサノン、ジメドンなどを例示することができる。これらの中で好ましいのは鎖状のモノケトンであって、中でもアセトンが特に好ましく用いられる。

ケトン化合物の添加量は、触媒(A)成分中のチタン1モル当り10~1000モルが適常であり、好ましくは20~200モルの範囲で添加される。

ケトン化合物の添加時期は、前段重合の途中でも良く、あるいは後段重合の途中でも良い。好ましい添加時期は、前段重合終了時あるいは後段重合開始時である。

後段重合

後段重合は、前段重合に引きつづいて、プロピレン/エチレン混合物をさらに導入して、エチレン含量20~100重量%、好ましくは30~

前段重合から後段重合に移る際に、前段重合由来のプロピレンガスまたはプロピレン/エチレン混合ガスと水素ガスとをバッチして後段重合に移ることが好ましい。

後段重合では、分子量調節剤は目的に応じて用いても用いなくても良い。すなわち、最終重合体の耐衝撃性を上昇させたいときには、分子量調節剤の実質的不存在下にこの工程を実施することが好ましい。

重合方式

本発明による共重合体の製造法は、固分式、連続式、半固分式のいずれの方法によっても実施可能である。この際に、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒中で重合を行なう方法、使用する単量体自身を媒質として利用する方法、媒質を使用せずにガス状の単量体中で重合を行なう方法、さらにこれらを組み合わせた方法、を採用することができる。前段重合と後段重合とを別個の重合槽中で行なってもよい。

また、固体触媒を重合に供する前に、予定して

100重量%、更に好ましくは75~95重量%、のプロピレン/エチレン共重合体を一段または多段で得る工程である。この工程では、全重合体量の5~50重量%、好ましくは10~40重量%、に相当する量を形成させることが望ましい。

後段重合の重合割合およびプロピレン/エチレン混合物の組成が上記範囲未満では耐衝撃性(特に低温耐衝撃性)が悪く、スパイラルフローの改良効果も小さい。また、上記範囲を越すと、低結晶性重合体の副生成量が大幅に増加しかつ重合開始粘度の上昇が著しくなるなどの運転上の問題が起こる。

後段重合では、少量の他のモノマーを共存させても良い。そのようなモノマーとして、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の α -オレフィンを例示することができる。

後段重合の重合温度は30~90℃、好ましくは50~80℃、程度である。重合圧力は、1~30kg/cm²程度である。

いる重合条件よりも温和な条件で予備重合を行なうこともできる(特開昭55-71712号、特開昭56-57814号公報参照)。

実 験 例

実施例-1

(1) 固体触媒成分の調製

窒素置換した500cc内容積のガラス製三ツロフラスコ(温度計、攪拌棒付き)に、75ccの精製ヘプタン、75ccのチタンテトラブトキシド、10gの無水塩化マグネシウムを加える。その後、フラスコを90℃に昇温し、2時間かけて塩化マグネシウムを完全に溶解させた。次にフラスコを40℃まで冷却し、メチルヒドロジエンポリシロキサン15ccを添加することにより、塩化マグネシウム・チタンテトラブトキシド錯体を析出させた。これを精製ヘプタンで洗浄し、灰白色の固体を得た。

窒素置換した300cc内容積のガラス製三ツロフラスコ(温度計、攪拌棒付き)に、上記で得た析出固体20gを含むヘプタンスラリー65ccを

導入した。次いで、四塩化ケイ素8.7gを含むヘプタン溶液25gを室温で30分かけて加えて、さらに30℃で30分間反応させた。さらに90℃で1時間反応させ、反応終了後、精製ヘプタンで洗浄した。次いで、塩化フタロイル1.6gを含むヘプタン溶液50gを加えて50℃で2時間反応させ、この後、精製ヘプタンで洗浄し、さらに四塩化チタン25gを加えて90℃で2時間反応させた。これを精製ヘプタンで洗浄し、さらに第三ブチルメチルジメトキシシラン1.0gを加えて30℃で2時間反応させて、固体触媒成分を得た。固体触媒成分中のチタン含量は2.56重量%であった。

(2) 重合

内容積200リットルの攪拌式オートクレープをプロピレンで充分置換した後、脱水・脱酸素したn-ヘプタン60リットルを導入し、トリエチルアルミニウム(B)15.0g、前記固体組成物(A)3.0gを70℃でプロピレン雰囲気下で導入した。

(3) 物性測定

(イ) MFR

MFRはASTM-1238に準じて測定した。

(ロ) エチレン含量

製品中のエチレン含量は、IR吸収スペクトルから算出した。

(ハ) 実用物性測定

各実施例および比較例で得られた粉末状重合物に下記添加剤を配合してそれぞれ同一条件下に押出機によりペレット化し、射出成形機により厚さ4mmのシートを作成して、物性評価を行なった。

添加剤

2,6-ジ第三ブチルフェノール	0.10重量%
RA1010 (チバガイギー社製)	0.05重量%
カルシウムステアレート	0.10重量%
PTBBA-AI (シェル化学製)	0.10重量%

物性測定

各種物性の測定は、以下の方法によった。

前段重合は、オートクレープを75℃に昇温した後、水素濃度を2.0%に保ちながら、プロピレンを9kg/時間のスピードで導入することによって開始した。

215分後、プロピレンの導入を止め、さらに重合を75℃で90分間継続させた。気相部プロピレンを0.2kg/dGとなるまでバージした。

次に、アセトン3.8gを添加し、オートクレープを60℃に降温した後、後段重合をプロピレン1.57kg/時間、エチレン2.35kg/時間のフィード速度で87分間フィードすることにより実施した。

このようにして得られたスラリーを、濾過、乾燥して36.1kgの粉末状ブロック状重合体を得た。

結果の詳細は表1に示す通りである。

前段重合と後段重合の重量比および後段重合でのプロピレンとエチレンの重量比は、フィードベースでの計算値である。

(a) 曲げ弾性率: ASTM-D790

(b) アイゾット衝撃強度(0℃):

ASTM-D256(ノッチ付)

(c) スパイラルフロー測定法

各機SJ型(インラインスクリュウ型)射出成形機を用いて断面が2mm×8mmの金型にて下記条件で測定した。

成形温度: 240℃

射出圧力: 800kg/cm²

射出時間: 6秒

金型温度: 40℃

射出率: 50g/秒

実施例-2

固体触媒成分の調製において、第三ブチルメチルジメトキシシランに替えて第三ブチルトリエトキシシランを用いること以外は、実施例-1と同様に固体触媒成分を調製した。

重合は実施例-1と同様に行なった。結果を表1に示した。

実施例 - 3

固体触媒成分の調製において、第三ブチルメチルジメトキシシランに替えてノルボルニルメチルジメトキシシランを用いること以外は、実施例 - 1と同様に固体触媒成分を調製した。重合は実施例 - 1と同様に行なった。結果を表1に示した。

比較例 - 1

ブロック共重合を行なうに際し、前段重合終了時のアセトン添加を行なわないこと以外は、実施例 - 1を繰返した。その結果、製品パウダー33.4kgが得られた。

結果の詳細は表1に示した。

実施例 - 4 ~ 6

ブロック共重合を行なうに際し、前段重合と後段重合の重量比および後段重合でのプロピレンとエチレンの重量比を変えること以外は実施例 - 1を繰返した。結果は表1に示した。

実施例 - 7 ~ 9

ブロック共重合を行なうに際し、前段重合終了時の添加剤としてジブチルケトン9.4g、ベン

ゼン12.5gあるいはジベンジルケトン13.9gを用いること以外は実施例 - 1を繰返した。次いで、四塩化ケイ素8.7gを含むヘプタン溶液25ccを窒素で30分かけて加えて、さらに30℃で30分間反応させた。さらに90℃で1時間反応させ、反応終了後、精製ヘプタンで洗浄した。次いで、塩化フタロイル1.6gを含むヘプタン溶液50ccを加えて50℃で2時間反応させ、この後、精製ヘプタンで洗浄し、さらに四塩化チタン25ccを加えて90℃で2時間反応させた。これを精製ヘプタンで洗浄して、固体触媒成分を得た。固体触媒成分中のチタン含量は3.22重量%であった。

(2) 重合

内容積200リットルの攪拌式オートクレーブをプロピレンで充分置換した後、脱水・脱酸素したn-ヘプタン60リットルを導入し、トリエチルアルミニウム(B)15.0g、前記固体組成物(A)3.0gおよびジフェニルジメトキシシラン8.4gを70℃でプロピレン雰囲気下で導入した。

前段重合は、オートクレーブを75℃に昇温し

た後、水素濃度を2.0%に保ちながら、プロピレンを9kg/時間のスピードで導入することによって開始した。

結果を表1に示した。

実施例 - 10(1) 固体触媒成分の調製

窒素置換した500cc内容積のガラス製三ツ口フラスコ(温度計、攪拌棒付き)に、75ccの精製ヘプタン、75ccのジタンテトラブトキシド、10gの無水塩化マグネシウムを加える。その後、フラスコを90℃に昇温し、2時間かけて塩化マグネシウムを完全に溶解させた。次にフラスコを40℃まで冷却し、メチルヒドロジエンポリシロキサン15ccを添加することにより、塩化マグネシウム・ジタンテトラブトキシド錯体を析出させた。これを精製ヘプタンで洗浄して、灰白色の固体を得た。

窒素置換した300cc内容積のガラス製三ツ口フラスコ(温度計、攪拌棒付き)に、上記で得た析出固体20gを含むヘプタンスラリー65ccを

215分後、プロピレンの導入を止め、さらに重合を75℃で90分間継続させた。気相部プロピレンを0.2kg/ccgとなるまでバージした。

次にアセトン3.8gを添加し、オートクレーブを60℃に降温した後、後段重合をプロピレン1.57kg/時間、エチレン2.35kg/時間のフィード速度で87分間フィードすることにより実施した。

結果を表1に示した。

実施例 - 11

ブロック共重合を行なうに際し、前段重合開始時の添加剤としてジフェニルジメトキシシランに替えて第三ブチルメチルジメトキシシランを用いること以外は実施例 - 10を繰返した。

結果を表1に示した。

表 1

実施番号	成 分 (C)	ケトン化合物	前段重合体 /後段重合 体 重 比	後段重合体中 のアロピレン /エチレン 重 量 比	エチレン 含 量 (重量%)	M F R (g/10分)	パウダー 真 密 度 (g/cc)	スバイ ラルフ ロー (mm)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイソット 断 裂 強 度 (kg・cm/cm ²)
実施例1	—	Me ₂ CO	85/15	40/60	4.0	8.2	0.52	810	12.000	4.0
" 2	—	"	"	"	3.9	8.4	0.52	800	11.700	4.0
" 3	—	"	"	"	4.0	8.3	0.52	800	11.800	3.9
比較例1	—	—	"	"	3.9	9.3	0.47	710	11.200	3.8
実施例4	—	Me ₂ CO	75/25	70/30	3.8	8.9	0.50	890	10.500	6.5
" 5	—	"	90/10	20/80	5.2	9.0	0.53	810	13.200	3.5
" 6	—	"	90/10	60/40	2.1	9.1	0.52	790	13.000	3.2
" 7	—	Bu ₂ CO	85/15	40/60	3.8	8.4	0.51	800	11.500	3.9
" 8	—	Ph ₂ CO	"	"	3.9	8.5	0.51	800	11.600	4.0
" 9	—	(PhCH ₂) ₂ CO	"	"	3.9	8.7	0.50	790	11.500	3.9
" 10	Ph ₂ Si(OMe) ₂	Me ₂ CO	"	"	3.9	8.5	0.51	820	11.500	4.0
" 11	Me ₃ C-Si(Me)(OMe) ₂	"	"	"	4.0	8.1	0.52	840	12.200	4.1

手 続 補 正 書

昭和61年9月19日

特許庁長官 黒田 明 雄 殿

1 事件の表示

昭和61年 特 許 願 第188096号

2 発明の名称

アロピレンブロック共重合体の製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(605)三 菱 油 化 株 式 会 社

4 代 理 人

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
電話東京(211)2321大代表

6428 弁理士 佐 藤 一 雄

5 補正命令の日付

— 昭和 — 年 — 月 — 日 —

(発送日 昭和 — 年 — 月 — 日)

6 補正により — する発明の故 —

7 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および

「発明の詳細な説明」の図

8 補正の内容

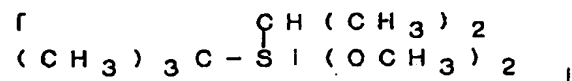
明細書を下記の通り補正する。

(1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り補正。

(2) 第5頁第4～5行

「前段重合」「後段重合」と補正。

(3) 第30頁の上から第2番目の化学式を下記の通り補正。



(4) 第36頁第10行

「がが」を「が」と補正。

(5) 第38頁下から第6行

「アトキシジ」を「アトキシド」と補正。

特許請求の範囲

(A) マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分と(B) 有機アルミニウム化合物とから形成されるチーグラ型触媒の存在下に、前段階においてプロピレンの結晶性単独重合体もしくは共重合体を製造し、後の段階において該単独重合体もしくは共重合体の共存下にプロピレンとエチレンとを重合比(モル比)0/100ないし80/20の割合で重合させることからなるプロピレンブロック共重合体の製造法において、後段重合を前記(A)成分中のチタン1モル当り10~1000モルのケトン化合物の存在下に行なうことを特徴とする、プロピレンブロック共重合体の製造法。